

紫外・可視スペクトル測定における透過型固体試料の作製とその応用（Ⅱ）

第2技術室化学計測技術班

下村 与治

【はじめに】

発色機能を有する有機化合物の機能評価法として、紫外・可視吸収スペクトルを測定し、それらの吸収位置や吸収強度からその分子の電子状態や立体構造を議論することが一般的に行われている。しかしながら、それらの多くは溶液中での測定であり、使用する溶媒の影響（溶媒－溶質相互作用）を受けることになる。この影響を回避する方法としては固体状態での測定が考えられる。昨年、既存の装置を利用し固体状態におけるスペクトルを得る目的で、透過型固体試料の作製を行いその技術を開発した。今回、それらの応用技術として金属イオン錯体の固体試料を作製し、得られたスペクトルからその有効性を検討する。

【研修内容】

1. 透過型固体試料(錠剤)用材料作製技術の開発

昨年、透過型固体試料(錠剤)用材料として7種類の高純度ハロゲン化アルカリ及びアルカリ土類の透過性を検討し、塩化カリウム(KCl)が最良の透過率を示したことを報告した。今回、それに匹敵する透過性の臭化カリウムを材料に用い、以下の方法で調製を行い使用した。

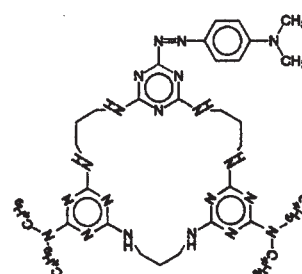
1) 珽瑠乳鉢で粉状にする 2) 200メッシュのフルイにかける 3) 150℃で6時間乾燥する 4) 錠剤成型器・錠剤成型用プレスで錠剤を作製する 5) 錠剤を錠剤ホルダーにセットし、日立製U-2000形ダブルビーム分光光度計で測定する。

また、錠剤作製作業は室温22～25℃、湿度43～45%の環境で作製した。

2. 応用技術の開発

右図に示したアゾ色素化大環状化合物(色素)と5種類のアルカリ金属塩(LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl)及び1種類の遷移金属塩(CuCl₂)との金属イオン錯体を合成し、固体及び溶液状態における紫外・可視吸収スペクトルを測定して比較検討した。

また、同一試料で赤外線吸収スペクトルを測定し、固体試料の有効性を検討した。



2-1 各金属イオン錯体の合成

色素 0.257mg (6.01×10^{-6} mol) と 10 倍量の LiCl 0.127mg (5.99×10^{-5} mol) を微量天秤で秤量し、クロロホルム 50 ml に溶解後、超音波洗滌器の中で 6 時間振とうした。引き続きクロロホルムを濃縮し、室温で 24 時間、真空乾燥した後、淡赤紫色の Li⁺イオン錯体を得た。

また、他の金属イオン錯体についても同様な方法（秤量誤差：色素 ± 0.005 mg、金属塩 ± 0.05 mg）で合成した。但し、Cu²⁺イオン錯体の振とう時間は 1 時間。

2-2 色素の固体試料作製（錠剤成型条件：脱気時間 5分、圧力 500kg/cm²、加圧脱気時間 5分）

色素 0.258mg を微量天秤で秤量し、化学天秤で秤量した KBr 150.1mg と共に瑪瑙乳鉢で混合 (2.01×10^{-3} mol/150mg KBr) した後、室温で 24 時間、真空乾燥した。引き続きその混合物の中から 14.7mg を秤量し、KBr 135.5mg と共に瑪瑙乳鉢で混合 (2.01×10^{-4} mol/150mg KBr) した後、錠剤成型器に入れ錠剤を作製した。

2-3 各金属イオン錯体の固体試料作製（錠剤成型条件：脱気時間5分、圧力500kg/cm²、加圧脱気時間5分）

2-1で合成した Li⁺イオン錯体 0.257mg に KBr 150.1mg を混合 (2.00×10^{-3} mol/150mg KBr) し、室温で 48 時間、真空乾燥した。引き続きその混合物の中から 14.6mg を秤量し、KBr 135.1mg と共に瑪瑙乳鉢で混合 (2.00×10^{-4} mol/150mg KBr) した後、錠剤成型器に入れ錠剤を作製した。

また、他の金属イオン錯体についても同様な方法（秤量誤差：錯体 ± 0.005 mg、KBr ± 0.5 mg）で作製した。

2-4 各金属イオン錯体の紫外・可視吸収スペクトル測定

予め作製した KBr 錠剤を錠剤ホルダーに入れ、対照側および試料側に設置してユーザーベースライン（セル補正）を測定した。引き続き試料側に色素、金属イオン錯体固体試料を設置してスペクトルを測定した。（図1） また、比較のため溶液（クロロホルム）中でのスペクトルを測定した。（図2）

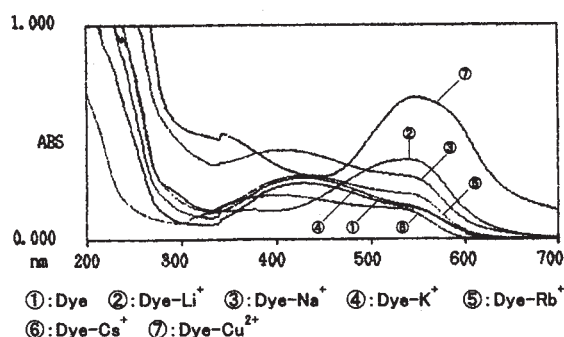


図1 金属イオン錯体の紫外・可視吸収スペクトル(固体)

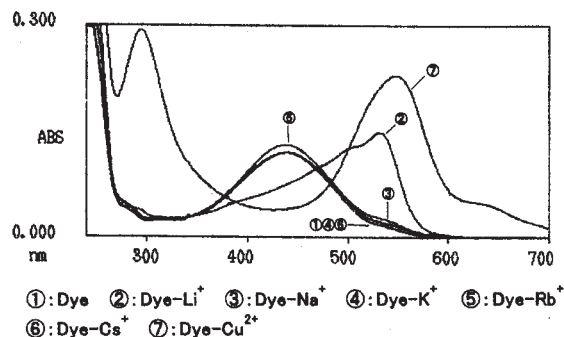


図2 金属イオン錯体の紫外・可視吸収スペクトル(溶液)

2-5 各金属イオン錯体の赤外線吸収スペクトル測定

紫外・可視吸収スペクトル測定に使用した錠剤を用い、赤外線吸収スペクトルを測定した。（図3）

【結果・考察】

今回使用した色素(アゾ色素化トリアジノファン化合物)はその構造上、遷移金属イオンと共有結合性の強い相互作用によって錯体を形成するが、アルカリ・アルカリ土類金属イオンについては最外殻軌道が球状であることから、遷移金属イオンほど厳密な方向性を持たないため錯体を形成しにくい。しかし、アルカリ金属イオンの中でも Li^+ イオンは表面電荷密度が比較的大きいため配位原子との相互作用があり発色することがある。事実、昨年の研修で Li^+ イオンとの錯体は溶液、固体中での紫外・可視吸収スペクトル測定において発色し長波長シフトしている。

しかしながら、他のアルカリ金属イオンについては溶液中では溶媒の影響を受け、錯体を形成しない可能性がある。このことを確認するため今回、固体状態での紫外・可視吸収スペクトルを測定した。

吸収の基本法則として Lambert-Beer の法則がある。ここで定量的な取扱には $A = \log I_0/I = \epsilon cl$ の式を使用するが、これは一般的には希薄溶液に適用されるものであるが、今回、固体の定量にも適用した。そのため最小限の秤量誤差、錠剤作製誤差、測定誤差で実験を行った。図 1 からわかるように固体状態での各金属イオン錯体のスペクトルは溶液状態(図 2)のそれらと明らかな違いを示した。

ここで各金属イオン錯体の溶液スペクトルでの波長 438.0nm と 528.0nm 及び固体スペクトルでの波長 428.0nm と 542.0nm における分子吸光係数(ϵ)を図 4、図 5 及び図 6 に示す。これらからわかるように色素構造中に存在するベンゼン環 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移(B 吸収体)に基づく波長 438.0nm(溶液)、波長 428.0nm(固体)の吸収が金属イオンと錯体を形成することで波長 528.0nm(溶液)、波長 542.0nm(固体)にそれぞれ長波長シフトしている。

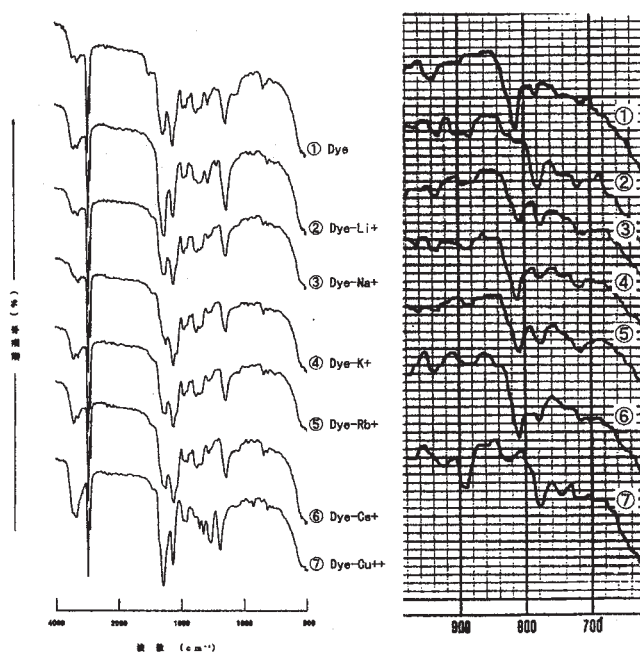


図 3 金属イオン錯体の赤外線吸収スペクトル

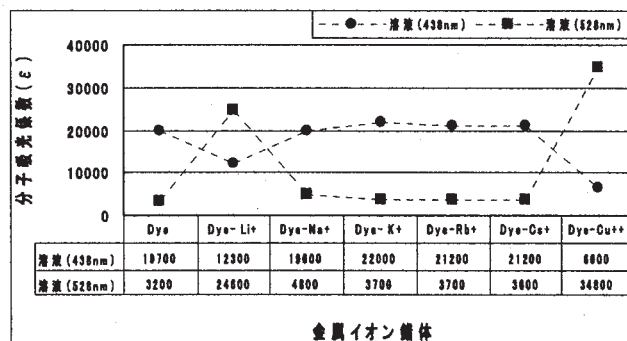


図 4 金属イオン錯体の分子吸光係数(ϵ)の比較(溶液)

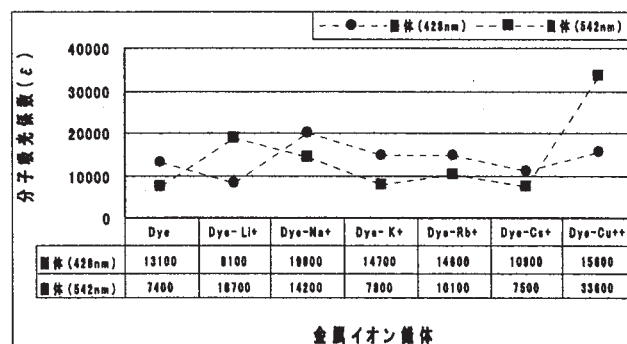


図 5 金属イオン錯体の分子吸光係数(ϵ)の比較(固体)

ここで溶液中において Li^+ イオン、 Cu^+ イオン錯体は明瞭に長波長シフトしているが、他のアルカリ金属イオンについては殆ど変化を示していない。しかし、固体中においては Na^+ イオン、 Rb^+ イオン錯体も明らかに変化していることがわかる。これらの結果、今回使用した色素（アゾ色素化大環状化合物）は Li^+ イオン、 Cu^{2+} イオンの他、 Na^+ イオン、 Rb^+ イオンとも錯体を形成している可能性があると考えられる。

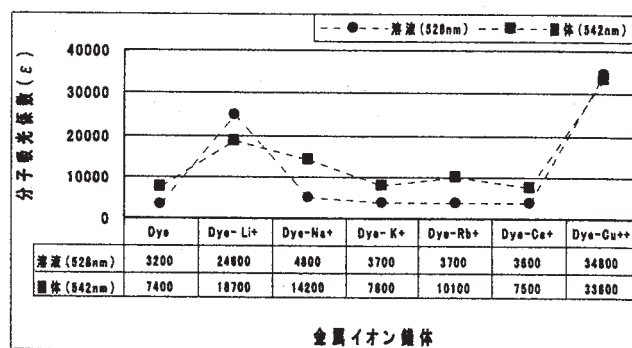


図6 金属イオン錯体の分子吸光係数 (ϵ) の比較 (固体・溶液)

また、赤外線吸収スペクトル (図3) からこの事実が裏づけされ、錯体を形成している色素は吸収ピークが変化しており、特に色素の分子構造を形成しているトリアジン環の特性吸収である波数 810cm^{-1} の吸収が 780cm^{-1} にシフトしていることから、金属イオンはトリアジン環窒素に配位しているものと考えられる。

【研修成果】

今回の研修において臭化カリウム (KBr) が紫外・可視吸収スペクトル用透過型固体材料として利用可能であることを証明したが、昨年使用した塩化カリウム (KCl) と比較し、失透に至る時間が短縮した。また、固体状態での紫外・可視吸収スペクトルが溶液状態でのスペクトルと明らかな違いを示したことから、透過型固体試料 (錠剤) の有効性が証明され、色素の機能評価の一方法になるものと思われる。

最後に、今回の研修を実施するにあたり深いご理解を賜りました、材料化学科物質応用化学講座有機合成研究室の瀬尾利弘教授他、諸先生方に厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

1. 日本化学会編、「実験化学講座 1 基礎技術 I (上)」、丸善株式会社
2. 日本化学会編、「実験化学講座 続 10 赤外線吸収スペクトル」、丸善株式会社
3. 日本化学会編、「実験化学講座 続 11 電子スペクトル」、丸善株式会社
4. 泉 美治ら 監修、「機器分析のてびき 第2版」、化学同人
5. 武田裕行 編者、「機能性大環状化合物の分析化学への応用」第8章、アイピーシー (1990)